

Coating material for prodn. of transparent top coats

Publication number: DE4236673
Publication date: 1994-05-05
Inventor: BEDERKE KLAUS DR (DE); HERRMANN FRIEDRICH HERRMANN (DE); KERBER HERMANN (DE); SCHOENROCK HANS-MARTIN (DE)
Applicant: HERBERTS GMBH (DE)
Classification:
- **international:** C08G18/62; C08G18/00; (IPC1-7): C09D133/14; C08G18/62; C09D175/04; C09D131/02; C09D133/14; C09D133/02; C09D133/08; C09D133/10; C08F218/10; C08F220/12; C08F220/06; C08F220/28
- **european:** C08G18/62G5D3
Application number: DE19924236673 19921030
Priority number(s): DE19924236673 19921030

Report a data error here

Abstract of DE4236673

Coating material suitable for the prodn. of transparent topcoats is claimed (I), contg. binder(s) based on OH-functional (meth)acrylic copolymer (II), crosslinker(s) based on (cyclo)aliphatic polyisocyanates (III), solvent(s) and normal paint additives. The binders contains mixts. of (A) 40-60 wt.% copolymer (IIA) and 60-40 wt.% copolymer (IIB). (IIA) is obtd. by copolymerisation of (a1) 50-70 wt.% acrylate ester (s) mixed with sufficient hydroxyalkyl acrylate(s) to give a mixt. with OH no. 40-70 mg KOH/g and (a2) 30-50 wt.% methacrylate ester(s) mixed with sufficient hydroxyalkyl methacrylate to give OH no. 180-450. (IIB) is obtd. by copolymerisation of (b1) 27-40 wt.% alkyl acrylate(s), (b2) 49-55 wt.% methacrylate ester(s) mixed with hydroxyalkyl methacrylate to give OH no. 240-300, (b3) 1-3 wt.% acrylic acid and (b4) 10-15 wt.% vinyl ester(s) of unsatd. aliphatic monocarboxylic acid(s) with the •COOH gp. on a tert. C atom. Also claimed are (1) prepn. of (I), by mixing 40-60 wt.% (A) with 60-40 wt.% (B) and with solvent(s) and additives, then adding (III) immediately before use, in amts. such that the mixt. contains 0.5-2.0 NCO gps. per OH gp. in (A + B); and (2) prepn. of a multilayer coating on a substrate which may be precoated with primer, filler and/or other intermediate layers, by applying a basecoat (pref. a water-based basecoat), briefly drying or hardening, and then applying (I) as the topcoat, pref. by spraying at a solids content of above 55 wt.%. Pref. amt. of polyisocyanate (III) is as given above. Component (A) has OH no. 120-170, Mw 3000-5000 and Tg 10-30 deg.C; component (B) has acid no. 25-50, OH no. 120-160, Mw 5000-8000 and Tg 20-50 deg.C..

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 42 36 673 A 1**

21 Aktenzeichen: P 42 36 673.9
22 Anmeldetag: 30. 10. 92
43 Offenlegungstag: 5. 5. 94

51 Int. Cl.⁵:
C 09 D 133/14
C 09 D 175/04
C 08 G 18/62
// (C 09 D 133/14,
133:10, 133:08, 133:02,
131:02) (C 08 F 220/12,
220:28, 220:06, 218:10)

DE 42 36 673 A 1

71 Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Leifert, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40593
Düsseldorf

72 Erfinder:
Bederke, Klaus, Dr., 45549 Sprockhövel, DE;
Herrmann, Friedrich Herrmann, 42117 Wuppertal,
DE; Kerber, Hermann, 42369 Wuppertal, DE;
Schönrock, Hans-Martin, 42289 Wuppertal, DE

54 Überzugsmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung transparenter Deckschichten auf Mehrschichtüberzügen

57 Beschrieben werden Überzugsmittel und deren Verwendung zur Herstellung transparenter Deckschichten auf Mehrschichtüberzügen. Die Überzugsmittel enthalten ein Gemisch aus
A) 40-60 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigen (Meth) copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von
a1) 50-70 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäureester im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Acrylsäurehydroxyalkylester, daß die Hydroxylzahl 40-70 mg KOH/g beträgt und
a2) 30-50 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester im Gemisch mit einem oder mehreren Methacrylsäurehydroxyalkylestern in einem solchen Anteil, daß die Hydroxylzahl 180-450 mg KOH/g beträgt, und
B) 60-40 Gew.-% hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylicopolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von
b1) 27-40 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäurealkylester, b2) 49-55 Gew.-% eines oder mehrere Methacrylsäureester im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäurehydroxyalkylester, daß die Hydroxylzahl 240-300 mg KOH/g beträgt,
b3) 1-3 Gew.-% Acrylsäure,
b4) 10-15 Gew.-% Vinylester aliphatischer gesättigter Monocarbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

DE 42 36 673 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 018/219

9/45

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Überzugsmittel, des zur Herstellung transparenter Deckschichten auf Mehrschicht-überzügen geeignet ist.

Überzugsmassen zur Herstellung transparenter Deckschichten auf Mehrschichtüberzügen sind bekannt. In der DE-A-33 22 037 werden derartige Überzugsmassen beschrieben, die auf (Meth)acryl-Copolymerisaten basieren. Diese Überzugsmittel enthalten ein Gemisch aus speziellen (Meth)acryl-Copolymerisaten, die bei der Verarbeitung einen Festkörpergehalt bis zu 55 Gew.-% ermöglichen.

Aus Gründen des Umweltschutzes und der Sicherheit am Arbeitsplatz ist es jedoch erwünscht, die Festkörpergehalte von Überzugsmitteln, die insbesondere im Sprühverfahren aufgetragen werden, weiter zu steigern, um damit den Gehalt an flüchtigen und gegebenenfalls toxischen Lösemitteln weiter herabsetzen zu können. Aus den gleichen Gründen sollte auf die Verwendung von Schwermetall-Katalyse, wie sie bei diesen Systemen in der Praxis üblich ist, verzichtet werden.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Überzugsmittels, des insbesondere zur Herstellung von transparenten Deckschichten in Mehrschichtüberzügen geeignet ist, das mit erhöhtem Festkörpergehalt aufgetragen werden kann und einen guten Verlauf sowie einen hervorragenden Decklackstand ergibt.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch ein Überzugsmittel, das einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet und das Bindemittel auf der Basis eines oder mehrerer (Meth)acryl-Copolymerisate enthält, die sich als Gemisch aus

A) 40—60 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)-acryl-Copolymerisate, erhältlich durch Copolymerisation von

a1) 50—70 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Acrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches

40—70 mg KOH/g beträgt, und
a2) 30—50 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 180—450 mg KOH/g beträgt, und

B) 60—40 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)-acryl-Copolymerisate, die erhältlich sind durch Copolymerisation von:

b1) 27—40 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäure-alkylester,

b2) 49—55 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 240—300 mg KOH/g beträgt,

b3) 1—3 Gew.-% Acrylsäure,

b4) 10—15 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aliphatischer gesättigter Monocarbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist,

wobei die Summe der Komponenten A) und B), die Summe der Komponenten a1) und a2) sowie die Summe der Komponenten b1) bis b4) jeweils 100 Gew.-% beträgt, zusammensetzen.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten neben den beiden vorstehend definierten (Meth)acryl-Copolymerisaten als Vernetzer ein oder mehrere aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate, die auch im Gemisch vorliegen können. Die Überzugsmittel enthalten zudem ein oder mehrere organische Lösemittel, sowie leckübliche Additive, beispielsweise Lichtschutzmittel.

Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthaltenen (Meth)acryl-Copolymerisate kann durch Polymerisation nach üblichen Verfahren, z. B. der Substanz-, Lösungs- oder Perlpolymerisation durchgeführt werden. Die verschiedenen Polymerisationsverfahren sind gut bekannt und beschrieben in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Band 14/1, S. 24—255 (1961).

Das Lösungspolymerisationsverfahren wird für die Herstellung der im erfindungsgemäßen Überzugsmittel eingesetzten (Meth)acryl-Copolymerisate bevorzugt. Bei diesem Verfahren wird das Lösemittel in das Reaktionsgefäß verlegt, auf Siedetemperatur geheizt und das Monomeren/Initiatorgemisch kontinuierlich in einer bestimmten Zeit zudosiert.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen zwischen 60°C und 160°C, vorzugsweise bei 120°C bis 150°C durchgeführt.

Die Polymerisationsreaktion wird mit bekannten Polymerisationsinitiatoren gestartet. Geeignete Initiatoren sind Per- und Azo-Verbindungen, die in einer Reaktion 1. Ordnung thermisch in Radikale zerfallen. Initiatorart und -menge werden so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte Initiatoren für die Polymerisation sind: Diätylperoxide, wie Di-tert-Butylperoxid, Di-cumylperoxid; Diäcylperoxide, wie Di-benzoylperoxid, Di-leuroylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert-Butyl-perbenzoat, tert-Butyl-perpivalat, tert-Butyl-per-3,5,5-trimethyl-hexenoat, tert-Butyl-per-2-ethylhexanoat; Peroxydicarbonate, wie Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dicyclo-hexyl-peroxydicarbonat; Perketale, wie 1,1-Bis-(tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(tert-Butylperoxy)cyclohexan; Ketonperoxide, wie Cyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid; Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2-Azo-bis(2-methylbutyronitril), 1,1-Azo-bis-cyclohexanarbonitril, Azo-bis-isobutyronitril.

Es sind bevorzugt die Peroxidinitiatoren, insbesondere die Perester in einer Menge von 3 bis 8 Gew.-% auf der Monomeren-Einwaage, einzusetzen.

Als organische Lösemittel, die zweckmäßigerweise bei der Lösungspolymerisation sowie später auch in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel eingesetzt werden, eignen sich beispielsweise: Glykolether, wie Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldi-
glykolacetat, Methoxy-propylacetat, Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylet-
hylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen) und aliphatische Kohlenwasserstoffe können ebenfalls im
Verschnitt mit den oben genannten Lösemitteln eingesetzt werden.

Zur Regelung des Molekulargewichts können insbesondere bei der bevorzugten Lösungspolymerisation Kettenüberträger mitverwendet werden. Beispiele sind Mercaptane, Thioglykolsäureester, Chlor-Kohlenwas-
serstoffe, Cumol, dimeres α -Methylstyrol.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Lösungskon-
zentration) werden so eingerichtet, daß die (Meth)acryl-Copolymerisate für das erfindungsgemäß hergestellte
Überzugsmittel ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (bestimmt durch Gelpermeations-chromatographie
unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) zwischen 3000—5000 für Komponente A) und 5000—8000
für Komponente B) aufweisen.

Die Hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acryl-Copolymerisate des erfindungsgemäß hergestellten Überzugsmit-
tels liegen in einem Glasübergangstemperatur-Bereich von 10°C bis +30°C für Komponente A) und +20°C bis
50°C für Komponente B), berechnet aus der Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate der einzelnen
der in der Literatur angegebenen Monomeren (FOX-Gleichung, s. z. B. Polymere Werkstoffe, Betzer, 1985, Seite
307).

Die Hydroxylzahl der gesamten Komponente A) liegt bevorzugt bei 120 bis 170 mg KOH/g. Die Hydroxylzahl
der gesamten Komponente B) liegt bevorzugt bei 120 bis 160 mg KOH/g.

Als Monomerkomponenten für die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acryl-Copolymerisate
(Komponente A) und B) werden Alkyester der Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt: Methylacrylat,
Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Iso-Propylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Butylacrylat,
n-Butylmethacrylat, Iso-Butylacrylat, Iso-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Trimethylcyclohexylmetha-
crylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl-
methacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat; Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure,
wie β -Hydroxyethylacrylat, β -Hydroxyethylmethacrylat, β -Hydroxypropylacrylat, β -Hydroxypropylmethacrylat,
Butendiol-1,4-monoacrylat, Butendiol-1,4-monomethacrylat, Hexandiol-1,6-monoacrylat, Hexendiol-1,6-mono-
methacrylat.

Zur Ausstattung des (Meth)acryl-Copolymerisats mit Carboxyl-Gruppen wird Acrylsäure in derartigen Men-
gen einpolymerisiert, daß für Komponente B) eine Säurezahl von 25 bis 50 mg KOH/g resultiert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Überzugsmittel werden mit Vernetzungsmitteln wie Polyisocyanaten
oder Polyisocyanatprepolymeren kombiniert zur Herstellung transparenter Deckschichten eines Mehrschicht-
überzuges.

Der Anteil an Polyisocyanat-Vernetzer wird bevorzugt so gewählt, daß auf eine Hydroxyl-Gruppe der
Bindemittel-Komponenten 0,5 bis 2,0 Isocyanat-Gruppen entfallen. Überschüssige Isocyanat-Gruppen können
durch Feuchtigkeit abreagieren und zur Vernetzung beitragen. Es können aliphatische und/oder cycloaliphati-
sche Polyisocyanate verwendet werden, wie Hexamethyldiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat, Iso-
phorondiisocyanat; Biuret-, Allophanat-, Urethan- oder Isocyanurat-Gruppen enthaltende Polyisocyanate. Die
Polyisocyanate können gegebenenfalls partiell mit CH₃-, NH- und/oder OH-aciden Verbindungen verkappt sein.

Beispiele für derartige Polyisocyanate sind ein Biuret-Gruppen enthaltendes Umsetzungsprodukt aus 3 Molen
Hexamethyldiisocyanat mit 1 Mol Wasser mit einem NCO-Gehalt von ca. 22% (entsprechend dem Handels-
produkt Desmodur N[®]BAYER AG) und ein Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat, das durch Trimeri-
sierung von 3 Molen Hexamethyldiisocyanat hergestellt wird mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,5% (ent-
sprechend dem Handelsprodukt Desmodur N 3390[®]BAYER AG).

Die Überzugsmittel, welche des erfindungsgemäß einzusetzenden Bindemittel enthalten, können neben den
bereits genannten Lösemitteln zusätzlich lackübliche Hilfsstoffe enthalten: Verlaufmittel wie z. B. (Meth)acryl-
Homopolymerisate, Silikonöle und Ricinusöl, des hydriert sein kann, Weichmacher, wie Phosphorsäure-, Phthal-
säure- oder Zitronensäureester, Antiabsetzmittel, gegebenenfalls transparente Pigmente wie z. B. pyrogenes
Siliziumoxid, rheologiesteuernde Mittel, wie z. B. Mikrogele, NAD's (Nonaqueous dispersions = nicht-wäßrige
Dispersionen) und substituierte Polyharnstoffe, Lichtschutzmittel, wie z. B. Benzotriazol- und/oder HALS-Deri-
vate (hindered amine light stabilizers = sterisch gehinderte Amine als Lichtstabilisatoren).

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können übliche Härtungsbeschleuniger enthalten, zeichnen sich je-
doch insbesondere dadurch aus, daß sie, auch ohne (Schwermetall)katalysatoren zu enthalten, bei Temperaturen
von 110—160°C, vorzugsweise unter 150°C zu hochglänzenden Überzügen ausgehärtet werden können.

Den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln können zur Herstellung deckender Überzüge übliche deckende
Pigmente zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können aus den Einzelkomponenten nach üblichen, dem Fachmann
geläufigen Verfahren hergestellt werden. Dabei wird die Polyisocyanatkomponente bevorzugt kurz vor der
Applikation hinzugefügt.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel werden nach bekannten Verfahren, wie z. B. Spritzen, Tauchen,
Rollen oder Rakeln, appliziert. Dabei wird auf das gegebenenfalls schon mit weiteren Lackschichten versehene
Substrat der Decklacküberzug aufgetragen. Nach einer Abdunstphase wird das applizierte Überzugsmittel
bevorzugt durch Erwärmen vernetzt. Die Einbrenntemperaturen liegen zwischen 110 bis 160°C, bevorzugt
zwischen 120 bis 150°C. Die Vernetzung kann jedoch auch bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise bei
20—110°C, bevorzugt bei 25 bis 80°C durchgeführt werden. Die Schichtdicke des eingebrannten Films beträgt

ca. 15–50 µm. Dabei entsteht ein vernetzter, harter, glänzender Lacküberzug. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Applikation des erfindungsgemäßen Überzugsmittels als Klarlacküberzug auf einen Basislack, bevorzugt einen wäßrigen Basislack. Dabei kann naß-in-naß gearbeitet werden, oder der Basislack wird vorher durch Erwärmen getrocknet. Dabei entsteht eine besonders gute Haftung der beiden Schichten.

Mit erfindungsgemäß als Klarlacke formulierten Überzugsmitteln können beispielsweise Basislacke überlackiert werden, die übliche Decklackpigmente enthalten können, bevorzugt enthalten sie Effektpigmente, wie z. B. Metallic-Pigmente. Als Bindemittelbasis des Basislacks werden bevorzugt Polyester-, Polyurethan- oder Acrylatharze eingesetzt. Diese Bindemittel können gegebenenfalls über Vernetzer, z. B. Melamin- oder Isocyanatderivate, vernetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders für Decklacke oder Klarlacke, die bevorzugt auf dem Kraftfahrzeugsektor, jedoch auch auf anderen Gebieten, eingesetzt werden. Die Verwendung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels in der Mehrschichtlackierung ist besonders für die Automobilserienlackierung geeignet, sie kann jedoch auch für andere Zwecke verwendet werden, wie z. B. für Haushaltsgeräte oder in der Möbelindustrie.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel lassen sich mit Festkörpergehalten über 55 Gew.-% applizieren bei hervorragendem Verlauf und sie erlauben die Herstellung hochglänzender Mehrschichtlackierungen mit exzellentem Decklackstand.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind besonders geeignet zur Herstellung einer transparenten Deckschicht eines lufttrocknenden oder ofentrocknenden Mehrschichtüberzüge. Sie eignen sich insbesondere für die Serienlackierung von Kraftfahrzeugkarosserien und deren Teilen. Sie weisen den Vorteil auf, daß sie mit einem hohen Verarbeitungsfestkörper appliziert werden können.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können naß-in-naß auf konventionelle, d. h. lösemittelhaltige oder wäßrige Lackschichten aufgetragen werden, worauf beide Schichten gemeinsam bei erhöhter Temperatur gehärtet werden. So ist es beispielsweise möglich, die transparenten Deckschichten, die aus den erfindungsgemäßen polyisocyanathaltigen Klarlacken aufgebracht werden, nach dem Naß-in-Naß-Verfahren auf konventionelle oder wäßrige Basislacke aufzutragen. Die beiden Schichten können dann gemeinsam gehärtet werden. Härtungstemperaturen liegen beispielsweise in der Größenordnung von 120 bis 150°C. Die Härtungszeiten liegen beispielsweise in der Größenordnung von 20 bis 40 Minuten.

Die Erfindung betrifft daher auch die Herstellung von Mehrschichtüberzügen bzw. die Verwendung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel zur Herstellung von Decklackschichten, z. B. Klarlackschichten, für härtbare Mehrschichtüberzüge.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozent beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1 bis 3

Herstellung der (Meth)acrylcopolymerisate der Komponenten A) und B).

Herstellung der Komponente A):

In einen 2-Liter-Dreihals-Schliffkolben, der mit einem Rührwerk, Kontaktthermometer, Kugelkühler und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird Pos. I (die Mengenangaben sind der Tabelle 1 zu entnehmen) vorgelegt und unter Rühren bei eingeschalteter Rückflußkühlung auf ca. 145°C geheizt. Innerhalb von 6 Stunden wird Pos. II (Monomerengemisch + Initiator) kontinuierlich aus dem Tropftrichter heraus zudosiert. Nach Zulaufende wird der Tropftrichter mit Pos. III nachgespült und zum Reaktionsgut hinzugefügt. Anschließend wird der Ansatz 3 Stunden bei ca. 143°C nachpolymerisiert, so daß die Umsetzung > 99% ist. Danach wird auf 100°C abgekühlt und mit Pos. IV auf einen Festkörper von ca. 65% verdünnt.

Herstellung der Komponente B):

In einen 2-Liter-Dreihals-Schliffkolben, der mit einem Rührwerk, Kontaktthermometer, Kugelkühler und Tropftrichter ausgerüstet ist, wird Pos. I (die Mengenangaben sind der Tabelle 1 zu entnehmen) vorgelegt und unter Rühren bei eingeschalteter Rückflußkühlung auf ca. 139°C geheizt. Innerhalb von 5 Stunden wird Pos. II (Monomerengemisch + Initiator) kontinuierlich aus dem Tropftrichter heraus zudosiert. Nach Zulaufende wird der Tropftrichter mit Pos. III nachgespült und zum Reaktionsgut hinzugefügt. Anschließend wird der Ansatz 5 Stunden bei ca. 135°C nachpolymerisiert, so daß die Umsetzung > 99% ist. Danach wird auf 100°C abgekühlt und mit Pos. IV auf einen Festkörper von ca. 50% verdünnt.

Tabelle 1

(die Zahlenangaben beziehen sich auf das Gewicht in Gramm)

		Harz-Beispiele:			
Bestandteile:		1	2	3	
Position:	Komponente:	A	A	B	
I	VEOVA 10	-	-	60,0	5
	Solvesso 100	200,0	200,0	90,0	
	Butylacetat	100,0	100,0	56,0	
	Butanol	-	-	24,0	15
	Methoxypropylacetat	-	-	60,0	
II	Tert.-butylacrylat	280,0	280,0	151,0	20
	Butylmethacrylat	80,0	140,0	40,0	
	Isobutylmethacrylat	-	-	40,0	
	Hydroxypropylmethacrylat	200,0	150,0	178,0	25
	Hydroxybutylacrylat	50,0	50,0	-	
	Acrylsäure	-	-	13,0	
	Tert.-Butylperoxybenzoat	20,0	30,0	18,0	30
	Tert.-Butylperoxyoctoat	20,0	-	-	
III	Solvesso 100	-	-	40,0	35
	Butylacetat	30,0	30,0	-	
IV	Solvesso 100	-	-	190,0	40
	Butylacetat	20,0	20,0	-	
	Xylol	-	-	40,0	45
Σ		1000,0	1000,0	1000,0	50
<u>Kennzahlen:</u>					
Festkörper (%):		65,7	65,9	50,4	55
Viskosität (mPa s b. 25°C):		535	560	130	
Hydroxyl-Zahl (bez.a. Festharz):		150	120	138	
Säurezahl (bez.a. Festharz):		4,1	4,8	28,9	
Glasübergangstemperatur (°C):		11	24	31	60

VEOVA 10 = Versatricsäurevinylester

Solvesso 100 = Lösemittel (Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 162 - 180°C).

Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Beispiel 4

5 409 Teile der Harzlösung aus Beispiel 3 und 323 Teile der Harzlösung aus Beispiels 1 werden homogen gemischt und danach werden unter dem laufenden Rührer 21 Teile eines handelsüblichen Phthalats, 24 Teile eines Gemisches handelsüblicher Lichtschutzmittel (HALS- und Benztriazolderivat im Verhältnis 1 : 1), 23 Teile einer 1%igen xylolischen Lösung handelsüblicher Silikonöle (Verlaufs- und Benetzungsmittel) und 180 Teile eines Lösemittelgemisches aus Butyldiglykolacetat, Ethoxypropylacetat, Butylglykolacetat und hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen im Verhältnis 13 : 10 : 12 : 65 zugegeben.

10 In 100 Teile dieser Lösung werden 30 Teile einer 82%igen Lösung eines aliphatischen Isocyanuratpolyisocyanats in Xylol/Butylacetat (1 : 1) homogen eingeührt. Dieser Klarlack wurde wie nachstehend erläutert zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung verwendet:

15 Mit in der Automobilserienlackierung verwendetem handelsüblichem kathodisch abscheidbarem Elektrotauchlack (KTL) (18 µm) und handelsüblichem Füller (35 µm) vorbeschichtete Karosseriebleche wurden mit handelsüblichem wasserverdünnbarem Metallbasislack in einer Trockenschichtdicke von 15 µm lackiert und 6 min. bei 80°C vorgetrocknet. Direkt anschließend wurde der vorstehend beschriebene Klarlack in einer Trockenschichtdicke von 35 µm durch Spritzauftrag naß-in-naß appliziert und nach 5 min. Ablüften bei Raumtemperatur 20 min bei 140°C (Objekttemperatur) eingebrannt.

Beispiel 5

20 Es wird analog zu Beispiel 4 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß anstelle von 409 Teilen der Harzlösung aus Beispiel 3 und 323 Teilen der Harzlösung aus Beispiel 1 414 Teile der Harzlösung aus Beispiel 3 und 318 Teile der Harzlösung aus Beispiel 2 verwendet wurden.

Beispiel 6

30 Es wird analog zu Beispiel 4 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß anstelle von 409 Teilen der Harzlösung aus Beispiel 3 und 323 Teilen der Harzlösung aus Beispiel 1 156 Teile der Harzlösung aus Beispiel 1 und 581 Teile der Harzlösung aus Beispiel 3 verwendet wurden.

Beispiel 7

35 Es wird analog zu Beispiel 4 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß anstelle von 180 Teilen des Lösemittelgemisches nur 100 Teile verwendet werden.

Trotz hoher Verarbeitungsfestkörper der mit den in den Beispielen 4 bis 6 beschriebenen Klarlacke war der Verlauf hervorragend und es ergeben sich hochglänzende Mehrschichtlackierungen mit ausgezeichnetem Decklackstand.

Patentansprüche

1. Überzugsmittel, geeignet zur Herstellung transparenter Deckschichten, enthaltend ein oder mehrere Bindemittel auf der Basis hydroxyfunktioneller (Meth)acryl-Copolymerisate, einen oder mehrere Vernetzer auf der Basis aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Polyisocyanate, ein oder mehrere Lösemittel sowie lackübliche Additive, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel Gemische enthalten aus

A) 40—60 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)acryl-Copolymerisate, erhältlich durch Copolymerisation von

a1) 50—70 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Acrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 40—70 mg KOH/g beträgt, und

a2) 30—50 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 180—450 mg KOH/g beträgt, und

55 B) 60—40 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)acryl-Copolymerisate, die erhältlich sind durch Copolymerisation von:

b1) 27—40 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäure-alkylester,

b2) 49—55 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 240—300 mg KOH/g beträgt,

b3) 1—3 Gew.-% Acrylsäure,

b4) 10—15 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aliphatischer gesättigter Monocarbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist,

wobei die Summe der Komponenten A) und B), die Summe der Komponenten a1) und a2) sowie die Summe der Komponenten b1) bis b4) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanat in einer solchen Menge vorhanden ist, daß auf eine Hydroxylgruppe der Bindemittelbestandteile A) und B) jeweils 0,5 bis 2,0 Isocyanatgruppen entfallen.

3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) eine Hydroxylzahl von 120 bis 170 mg KOH/g, ein Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 3000 bis 5000 und eine Glasübergangstemperatur Tg von 10°C bis + 30°C aufweist.
4. Überzugsmittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) eine Säurezahl von 25 bis 50 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 120—160 mg KOH/g, ein Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 5000 bis 8000 und eine Glasübergangstemperatur Tg von + 20°C bis + 50°C aufweist. 5
5. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man
- A) ein Copolymerisat herstellt durch Copolymerisation von
- a1) 50—70 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Acrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 40—70 mg KOH/g beträgt, und 10
- a2) 30—50 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 180—450 mg KOH/g beträgt, und 15
- B) ein weiteres Copolymerisat herstellt durch Copolymerisation von
- b1) 27—40 Gew.-% eines oder mehrerer Acrylsäure-alkylester,
- b2) 49—55 Gew.-% eines oder mehrerer Methacrylsäureester, die im Gemisch mit einem solchen Anteil eines oder mehrerer Methacrylsäure-hydroxyalkylester vorliegen, daß die Hydroxylzahl des Gemisches 240—300 mg KOH/g beträgt, 20
- b3) 1—3 Gew.-% Acrylsäure,
- b4) 10—15 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester aliphatischer gesättigter Monocarbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist,
- und danach 40—60 Gew.-% des erhaltenen Copolymerisats A) mit 60—40 Gew.-% des erhaltenen Copolymerisats B) mit einem oder mehreren Lösemitteln, und gegebenenfalls lacküblichen Additiven vermischt 25
- und unmittelbar vor der Anwendung ein oder mehrere aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate in einer derartigen Menge zusetzt, daß auf eine Hydroxylgruppe der Copolymerisate A) und B) jeweils 0,5 bis 2,0 Isocyanatgruppen entfallen.
6. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Substrat, das mit einer Grundierungsschicht, einem Füller und/oder weiteren Zwischenschichten versehen sein kann, eine Basislackschicht auf der Basis von lösemittelhaltigen oder wäßrigen Basislacken aufbringt und auf diese nach kurzem Ablüften oder Härten einen Decklack aus einem Überzugsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 aufbringt. 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Basislackschicht auf der Basis wäßriger Basislacke aufbringt. 35
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Decklacküberzug durch Spritzauftrag aufbringt und dabei das Überzugsmittel mit einem Festkörpergehalt von über 55 Gew.-% einsetzt.
9. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung transparenter Deckschichten auf Mehrschichtüberzügen. 40

- Leerseite -